

DERWENT-ACC-NO: 1978-44751A

DERWENT-WEEK: 200392

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Etching piezoelectric oxide single crystal layer - using  
etching soln. comprising aq. hydrofluoric acid, sulphuric  
acid and hydrogen peroxide soln.

PATENT-ASSIGNEE: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO[TOKE]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0126245 (October 22, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<b><u>JP 53052085 A</u></b>	May 12, 1978	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C23F001/00, H01L041/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53052085A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises first preparing an etching soln. comprising (a) 20-80 vol. %  
HF aq. soln., (b) 10-80 vol. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; and (c) 10-80 vol. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soln.

S3ln. is then used to polish or wash the surface of the single crystal body.  
The piezoelectric single crystal is of LiTaO<sub>3</sub>. Process is applied to a filter  
for use in a television receiver.

TITLE-TERMS: ETCH PIEZOELECTRIC OXIDE SINGLE CRYSTAL LAYER ETCH SOLUTION  
COMPRISE AQUEOUS HYDROFLUORIC ACID SULPHURIC ACID HYDROGEN PEROXIDE  
SOLUTION

ADDL-INDEXING-TERMS:  
FILTER TELEVISION RECEIVE

DERWENT-CLASS: E31 L03 U12 V06

CPI-CODES: E35-N; L02-G07B; L03-D01B; L03-D03C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A103 A940 A980 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804  
C801 A137 A155 A600 N100 Q334 Q451 Q454 M720 M411  
M902

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A103 A137 A155 A600 A657 A672 A673 A674 A675 A676  
A677 A679 A940 A980 A990 C108 C730 C801 C802 C803  
C804 C805 C807 M411 M720 M903 N100 Q334 Q451 Q454

## 公開特許公報

昭53—52085

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 L 41/22  
C 23 F 1/00

識別記号

⑥日本分類  
100 B 1  
62 C 0  
12 A 62

庁内整理番号  
6824—54  
2112—57  
7109—42

④公開 昭和53年(1978)5月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄  
方法

②特 願 昭51—126245

②出 願 昭51(1976)10月22日

⑦発 明 者 福田承生

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内  
同 福田勝義

⑦発 明 者 平野均

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑦出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑦代 理 人 弁理士 富岡章 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方  
法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化物圧電体単結晶ウエハーの表面をエツチ  
ングにより研磨又は洗浄するに際し、前記エツ  
チングのためのエツチング液としてエツチング  
溶液に過酸化水素水を混合させたものを用いる  
ことを特徴とする酸化物圧電体単結晶ウエハー  
の研磨又は洗浄方法。
- (2) 前記エツチング液は容積割合で弗酸水溶液  
20乃至80%、硫酸10%乃至80%、過酸  
化水素水10乃至80%含むものである特許請  
求の範囲第1項記載の酸化物圧電体単結晶ウエ  
ハーの研磨又は洗浄方法。
- (3) 前記酸化物圧電体単結晶はタンタル酸リチウ  
ムである特許請求の範囲第1項記載の酸化物圧  
電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法。

## 8. 発明の詳細な説明

本発明は酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又  
は洗浄方法に関する。

本発明者はテレビジョン受像機用表面波 P I F  
フィルターの基板として  $\text{LiTaO}_3$  が優れていること  
を見出し開発している。

この場合 X 面のウエハーの一面を鏡面研磨を行  
い、この面に入出力インターデジタル電極を形  
成する。しかし、この面に前記研磨の残り微粉末  
が付着しているが多く、従来この洗浄には次のよ  
うな方法がある。

I. トリクレン、アセトン、王水、純水の順で洗  
浄する方法

II. トリクレン、アセトン、王水、純水で洗浄す  
るが、純水洗浄中に微粉末をこすりおとす方法。

III. トリクレン、アセトン、純水洗浄の他、ソノ  
クレン等の中性洗剤を使用して洗浄する方法。

さらに具体的な方法を列記すると

I の方法では

- ① トリクレンボイル中に10分放置

- ② トリクレン超音波中に5分放置
- ③ トリクレンボイル中に10分放置
- ④ トリクレン超音波を5分照射
- ⑤ アセトン超音波を5分照射
- ⑥ 純水流水中に5分放置
- ⑦ 王水ボイルを10分処理
- ⑧ 純水流水中に10分放置
- ⑨ スピンナー乾燥を8分行い

計68分の工程時間を要する。

Ⅱの方法はⅠの方法中⑥の工程中純水流水中でウエハー面をスポンジ等でこすつて微粉末をとり除く方法である。

Ⅲの洗浄方法は次の通りである。

- ① トリクレン中に10分間放置
- ② トリクレンボイル中に10分間放置
- ③ トリクレン超音波中に10分間放置
- ④ トリクレン蒸気を10分間ふきつける。
- ⑤ 洗浄液(ソノクレン100cc, 純水20.00cc)中、超音波中で5分間放置
- ⑥ 純水流水中に5分間放置

水を混在させたものを用いることにより短時間に良好な研磨又は洗浄を行うようにした酸化物圧電体単結晶ウエハーの研磨又は洗浄方法を提供するものである。

次に本発明方法の実施例により具体的に説明する。

タンタル酸リチウムなどの酸化物圧電体の基体の表面のエッチングに際しエッチャントに弗硝酸(弗酸と硝酸の混合液)或は弗酸と硫酸の混合液を使うと、基体の表面はなめらかにエッチされずに短時間では細かい研磨きずが拡大されウエハー一面に出る。エッチング時間を多くするとエッチピット或はエッチヒロックが出て、表面が凸凹になつてしまう。従つて基体表面のよごれは清浄になるが、表面が凸凹により使いものにならなくなる。本発明は表面のよごれがとれ、しかも研磨きずやエッチパターンが出ない、エッチャント及びエッチング条件をして弗酸と硫酸と過酸化水素を含んだ混合液を用いてエッチングすることを特徴とする。

- ⑦ 洗浄液(NCW-601 100cc, NaOH 50g, 純水 10ℓ)を5分間ふきつける。
- ⑧ 純水流水中、超音波中に20分間放置
- ⑨ スピンナー乾燥を8分間行い

計78分の工程時間を要する。

これらの洗浄方法ではⅡの方法が最もよく微粉末がとれウエハー表面がきれいになるが、しかし擦るときにウエハーが割れたり表面に傷がついたりするなどの欠点があり実際には約1割は使用不能になつてしまう。

Ⅰ、Ⅱの洗浄方法では表面の傷やクラックはないが、微粉末等のよごれが充分にとれないことがある。

Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの洗浄方法に共通した欠点としてはプロセス工程が多すぎること、又時間的に長時間かかることである。

本発明は上記点に鑑みなされたもので酸化物圧電体単結晶ウエハーの表面をエッチングにより研磨又は洗浄するに際し、前記エッチングのためのエッチング液としてエッチング溶液に過酸化水素

過酸化水素を入れた効果としては

- ① 硫酸が過酸化水素で活性化される。
- ② 過酸化水素( $H_2O_2$ )から $O_2$ が発生されるがこの発生に伴い洗浄作用がみえる。
- ③ 過酸化水素水を入れることにより $HF:H_2SO_4$ のエッチング速度を減少させる。

などの作用を有する。

$HF:H_2SO_4$ 及び $H_2O_2$ の割合としては実験した結果次のような割合が適当であることを見出した。

容積割合で	弗酸水溶液	20~80%
	(49%重量)	
	硫酸	10~80%
	過酸化水素水	10~80%

上記の割合を上記の範囲内で変えた場合、エッチング時間を適当に選り最適条件にすればよい。ただし、上記の範囲から割合がずれた場合は前記の作用効果が得られなくなる。

実施例1. 大きさ例えば $60\text{mm}\phi \times 350\mu$ のタンタル酸リチウム単結晶のX板ウエハーの一面を鏡面研磨した試料を次のような工程により

洗浄を行う。

① 工程 弗酸(49%HF水溶液)50cc:  
硫酸50cc:過酸化水素水40ccの混合エ  
ツチャント中で5分間エッチングを行う。

② 工程 純水流水中の超音波雰囲気中  
で10分間洗浄を行う。

③ 工程 スピンナー乾燥を8分行う。

上記の3つの工程で有機物のよごれ、研磨残  
りの微粉末がとれ、しかも表面エッチングによ  
るきず或はエッチパターンは全く見られなかつ  
た。

実施例2. 大きさ例えば60mm $\phi$ ×350 $\mu$ mのニ  
オブ酸リチウム単結晶のX板ウェハーの一面  
を鏡面研磨した試料を次のような工程により洗  
浄を行う。

①の工程 弗酸(49%HF水溶液)60cc:  
硫酸40cc:過酸化水素中40ccの混合液  
エツチャント中で1分間エッチングを行う。

②の工程 純水流水中の超音波中で10分間  
洗浄を行う。

表面がきれいになつた。

。従来の方法ではウェハーを洗浄するだけである  
が、本発明方法ではエッチング作用があるので  
ウェハー表面のはさい層の一部がとり除かれる  
ので素子特性が安定する。

なお上記実施例ではエッチング溶液として少な  
くともHFとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からなるものについて  
説明したが、その他にHNO<sub>3</sub>、HCl等の酸を若干入  
れても、そのエツチャントの主作用効果に変化し  
ないときはそれらの酸を含んでエッチングしても  
よい。

さらにアンモニア水等他の溶液をエッチング液  
に入れてもそのエツチャントの主作用効果に変化  
ないときは、それらの物質を含んだエツチャント  
を用いてもよい。

③の工程 スピンナー乾燥を8分行う。

上記の3つの工程で有機物よごれ、研磨残り  
の微粉末がとれ、しかも表面エッチングによる  
きず或はエッチパターンは全く見られなかつた。

実施例8. 上記実施例と同じ条件でエッチング  
を行い、その際①②工程を超音波中で行い、②  
の行程を5分間にした。実施例2と同様良好な  
結果が得られた。

以上説明したようにこの本発明実施例によれば  
次のような効果が得られる。

- 。従来のI, II, IIIのいずれの方法でも1時間以  
上時間がかかるが、本発明方法では約15分以  
下で出来るので時間は従来の $\frac{1}{4}$ 以下になる。
- 。従来のI, II, IIIのいずれの方法でも少なくと  
も約10行程かかるが、本発明方法では2工程  
ですむので、工程数が従来の $\frac{1}{4}$ 以下になる。
- 。従来の方法ではウェハー表面を完全にきれいに  
するためにはIIIの方法が最もよくその場合ウェ  
ハーの損失が約1割生じたが、本発明方法では  
ウェハーの損失なくしかもIIIの方法と同程度に